

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-155048  
(43)Date of publication of application : 06.12.1979

---

(51)Int.CI. G03G 9/10

---

(21)Application number : 53-063312 (71)Applicant : RICOH CO LTD  
(22)Date of filing : 29.05.1978 (72)Inventor : IKEDA ITSUO  
USHIYAMA NAOYUKI

---

**(54) CARRIER MATERIAL FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To reduce toner accumulation on the surfaces of carrier particles and to strengthen the mechanical strength of the particles by coating the surface of core material with gray composition containing fluoropolymer and special pigment.

**CONSTITUTION:** 5W80 by weight of percent of a mixture containing black fine particles such as carbon black and white fine particles such as TiO<sub>2</sub>, one of which is at least conductive, or gray conductive pigment such as Zn powder exhibiting solely conductive is uniformly mixed with fluoropolymer in aqueous dispersion of the fluoropolymer such as polytetrafluorethylene. A gray coated layer is formed on the surface of a core material in thickness of preferably 0.2W5 $\mu$  using this suspension liquid. Thus, there is provided an image of superior gradation reproducibility, stabilized powder characteristics and frictional charging characteristics under wide temperature and moisture conditions and reduced edge effect due to conductivity of filler pigment.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

昭54-155048

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 03 G 9/10

識別記号 ⑬日本分類  
103 K 112

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)12月6日  
6715-2H

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯電子写真現像用キャリア材

⑰特 願 昭53-63312

⑱出 願 昭53(1978)5月29日

⑲発明者 池田五男  
東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号 株式会社リコー内

⑳発明者 牛山尚之

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号 株式会社リコー内

㉑出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

㉒代理 人 弁理士 小松秀岳

明細書

1. 発明の名称

電子写真現像用キャリア材

2. 等許請求の範囲

1. 芯材料表面を、フルオロポリマーに少なくともいすれか一方が導電性を示す黒色微細粒子と白色微細粒子あるいはフルオロポリマーに導電性灰色顔料を含ませた灰色組成物をもつて被覆してなることを特徴とする電子写真現像用キャリア材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、長期間にわたつて品質が劣化することのない電子写真現像用キャリア材に関する。

従来、電子写真における乾式現像剤では、現像中にキャリア同士や、キャリアとトナーとの間あるいは機械部品との間で多數回に亘る衝突によつて生ずる機械的な応力や熱によつてトナーが感光体表面や、キャリア粒子表面に付着して成膜するという現象が生じ易い。このような現象が生ずると感光体特性の劣化や現像剤劣化

を起こし、キャリア粒子表面への永久的な膜は、現像回数ごとに蓄積され、通常のトナー対キャリアの摩擦帶電特性が部分的にトナー対トナーとの関係に置き換えられて、トナーの帶電特性に経時変化を生ずることになり、トナーの帶電量が低下し、感光体表面に静電潜像のない部分にもトナー付着を生じ、地汚れとして複写画像の品質を低下させる。このトナーによる成膜が相当程度まで蓄積されると、現像剤全体を交換する必要が生じ、時間の浪費およびコストアップを招く。

かかる欠点を改良するためには、キャリア芯材料表面にフルオロポリマー、フルオロテロマー、バーフルオロ化合物などを被覆することが提案されているが(特開昭47-17484, 同48-90288, 同49-51950, 同49-128037, 同51-117688, 同51-140685, 同52-9484, 同52-60289, 同52-92729参照)、これらの材料は低エネルギー表面をもつてゐるために、キャリア粒子表面へのトナー膜蓄積は低減でき

るが、摩耗性などの機械的強度が未だ充分でなく、長時間使用していると、キャリア粒子同士や、キャリア粒子と機械部品との衝突のくり返しによつて、キャリア表面の被覆材は摩耗したりはがれたりして、キャリア芯がむき出しどなり、トナーと被覆材との摩擦帯電から、トナーとキャリア芯自体との摩擦帯電に変り、結局トナーの摩擦帯電特性が変化して、複写画像の品質維持が困難になる欠点がある。

本発明はこの点を改善せんとするもので低エネルギー表面のフルオロポリマーによつて複像保持表面あるいはキャリア粒子表面へのトナー膜蓄積を低減し、フルオロポリマーと充填顔料との複合組成とすることで機械的強度が強く、広い温湿度条件下でも粉体特性、摩擦帯電特性が安定し、充填顔料による導電化によつてエッヂ効果を低減し、階調再現性に優れた画像が得られ、反復使用によつても安定な画像品質を維持でき、しかも白色～灰色でトナーによる被覆量が明瞭に検知できるキャリア材を提供するもの

である。

本発明は上記目的を達成するため、芯材料表面を、フルオロポリマーに少くとも一方が導電性を示す黒色微細粒子と白色微細粒子との混合物あるいは導電性灰色顔料を含ませた灰色組成物をもつて被覆してなることを特徴とする電子写真現像用キャリア材である。

本発明に使用し得るキャリア芯材料としては、被覆材が付着できて、フルオロポリマーの焼付温度に耐える材料であれば良く、例えば、砂、ガラスビーズまたは金属ビーズであり、磁気ブラン法においては鉄、銅、ニッケルおよびこれらの合金、磁性酸化物などであつて、50～1000ミクロンの粒径のものが好適に用いられる。

本発明に使用し得る被覆材としてはフルオロポリマーに少なくとも一方が導電性を示す黒色微細粒子と白色微細粒子とを含む組成物またはフルオロポリマーに導電性灰色顔料を含む組成物が用いられ、フルオロポリマーとしては、前

記の特許公報中で提案されているもの全てが使用可能であり、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと0.5～1.5重量%好ましくは0.5～2重量%までのエチレン、塩化ビニル、ヘキサフルオロブロビレンなどの他の単量体との共重合体ではなく完全にフッ素で飽和された直鎖フルオロポリマーが適用される。黒色微細粒子としては、カーボンブラック、ランプブラック、グラファイト、四三酸化鉄を主成分とする酸化鉄ブラック、シリカとカーボンとからなるシリカブラック、酸化クロムと酸化鉄とを焼成したクロムブラック、リン酸カルシウムとカーボンからなるアイボリーブラックなど前記焼付温度に耐えるものならばいずれも適用でき、酸化物以外のものは良導電性粒子として好適に用いられる。

白色微細粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛と硫酸バリウムとの混合物であるリトボン、硫化亜鉛、堿基性炭酸鉛である鉛白、堿基性硫酸鉛、酸化ジルコン、アンチモニーホ

ワイト、酸化スズなど耐熱性の大きい顔料が好適に用いられ、上記黒色微細粒子とともに混合し導電性を制御して適用される。

また、単独で導電性を示す灰色顔料としては、亜鉛末、亜酸化鉛、炭化ケイ素、スレート微粉などが好適に用いられる。これらの微細粒子の平均粒子径は0.1～0.5ミクロンが適当である。

黒色微細粒子と白色微細粒子との混合物または導電性灰色顔料は、フルオロポリマーに対し1～200重量%好ましくは6～80重量%含有させるが、被覆キャリアの粉体接触抵抗が $10^4$ ～ $10^{16}$ 好ましくは、 $10^9$ ～ $10^{15}$ Ω/cmの電気抵抗で、被覆物の色調がマンセル色表のN10～N5好ましくはN10～N8の範囲内の白色～灰色を呈するよう被覆組成物を調製することができ、被覆層の厚さとしては0.1～1.0ミクロンで好ましくは0.2～0.5ミクロンの均一厚に被覆することが望ましい。

以下実施例について述べる。%はいずれも重

量%である。

#### 実施例1

グラファイトと酸化ジルコニウムとの混合物（混合比1:5）50グラムをフッ素系界面活性剤の1%水溶液200ミリリットルにコロイドミルにて分散し、これにポリテトラフルオロエチレンの水系ディスパージョン（固体分濃度60%）250グラムを混合し、攪拌機で均一化したのち、このサスペンションWurster型の循環流動化ベッド法によつて平均粒径150ミクロンの鋼ビーズ500グラムに対して80ミリリットルの割合で被覆し、乾燥後高熱炉にて860~880℃、10分間焼成して電気抵抗 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 反射率70%の灰色キャリアを得た。

#### 実施例2

コロイドミルを用いてグラファイトとアンチモニー・ホワイトとの混合物（混合比1:5）50グラムを、フッ素系界面活性剤の1%水溶液200ミリリットルに分散し、これにポリテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン

灰色キャリアを得た。

#### 実施例4

亜酸化鉛50グラムをフッ素系界面活性剤の1%水溶液200ミリリットルにコロイド状に分散し、これと250グラムのテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン（1/1）共重合体の水系ディスパージョン（固体分50%）とを均一混合して被覆用サスペンションとし、実施例1と全く同様にして平均粒径150ミクロンの鋼ビーズに被覆して電気抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 、反射率75%の電性灰色キャリアを得た。

#### 実施例5

酸化スメとグラファイトとの混合物（混合比5:1）50グラムをフッ素系界面活性剤の1%水溶液200ミリリットルにコロイド分散し、これにポリテトラフルオロエチレンの水系ディスパージョン250グラムを均一混合し、被覆用サスペンションとして実施例2と全く同様にして平均粒径150ミクロンの鋼ビーズに被覆、焼成して、電気抵抗 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 反射率70%の導

（1/1）共重合体の水系ディスパージョン（固体分濃度50%）260グラムを混合し、攪拌均一化して被覆用サスペンションを得た。ついでこのサスペンションをWurster型の循環流動化ベッド法によつて80~90℃の条件下で平均粒径150ミクロンの鋼ビーズ500グラム当り80ミリリットルの割合で被覆し、乾燥後250~270℃の高熱炉で10分間焼成して、電気抵抗 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 、反射率60%の灰色キャリアを得た。

#### 実施例3

コロイドミルを用い、亜酸化鉛とアンチモニー・ホワイトとの混合物（混合比2:8）50グラムをフッ素系界面活性剤の1%水溶液200ミリリットルに分散し、これにポリテトラフルオロエチレンの水系ディスパージョン（固体分濃度60%）250グラムを混合し、攪拌均一化して被覆用サスペンションとし、実施例1と全く同様にして平均粒径150ミクロンの鋼ビーズに被覆し、電気抵抗 $10^9$ 、反射率50%の

電性灰色キャリアを得た。

上記実施例で得たキャリアの性能テストを行うため、トナーとして軟化点115~125℃のステレン・ルブチルメタクリレート共重合樹脂80重量部、軟化点120℃のヨーメチルステレン・ビニルトルエン共重合樹脂15重量部およびカーボンブラック5重量部とよりなり平均粒径12ミクロンのトナーを上記各実施例で得たキャリアに対して2%の割合で均一混合して現像剤とし、振動ミルによつて連続的強制攪拌テストを行い、画質、ブローオフ法（L.B.Schein, J.Appl.Phys. 46, p. 12,5140 [1975]）を用いてトナー帶電量変化、ブローオフ後のキャリア表面変化およびトナー付着状態を目視および走査型電子顕微鏡によつて初期状態と比較したが、画質はエッヂ効果が少なく、階調再現性が良く現像剤特性も初期と大差なく、長期の強攪拌にも耐えることが確認された。

特許出願人 株式会社 リコー  
代理人弁理士 小松秀岳